

## 浮选药剂结构与性能关系的研究进展\*

王国芝, 徐刚, 徐盛明, 李林艳

(清华大学核能与新能源技术研究院, 精细陶瓷北京市重点实验室, 北京, 100084)

**摘要:** 为了能够预测、评价和筛选优异的浮选药剂, 提出了多种浮选药剂结构与性能的判据, 对这些判据按研究方法(物理化学方法、量子化学方法、分子模拟方法、拓扑学方法)归类且分别进行了综述, 并展望了其发展方向。

**关键词:** 结构; 性能; 浮选药剂; 量子化学; 分子模拟; 拓扑指数

中图分类号: TD923+.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2012)01-0053-06

### Review on Structure - Activity Relationship of Collectors in Mineral Flotation

WANG Guo-zhi, XU Gang, XU Sheng-ming, LI Lin-yan

(Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** In order to predict, evaluate and screen excellent collectors in mineral flotation, plenty of structure - activity relationship criteria had been established. These structure - activity relationship criteria were classified and respectively reviewed by research methods such as physico - chemical, quantum chemical, molecular modeling and topological methods. And progressive perspectives of their future were given.

**Key words:** structure; activity; flotation reagents; quantum chemistry; molecular modeling; topological indices

浮选是选别矿石中有色或者黑色金属等有用矿物的最常用方法。浮选效果取决于浮选捕收剂的品种和质量<sup>[1]</sup>, 为了寻找和应用更有效的新药剂, 就需要研究浮选药剂分子的结构与性能关系, 对此前人已做了大量的工作。研究者用不同的研究方法提出了多种浮选药剂结构与性能的判据。例如用普通的物理化学方法提出的电负性、油水分配系数、分子几何大小、临界胶团浓度等判据, 用量子化学方法提出的前线轨道、电荷密度判据, 用分子力学方法提出的相互作用能判据, 用拓扑学方法提出的分子连接性指数判据等, 本文将这些判据按研究方法归类且

分别进行综述, 并展望了其发展方向。

## 1 物理化学方法

### 1.1 基团电负性

捕收剂中活性基团的电负性与其物理化学性质及捕收性能有关, 故活性基团电负性可作为其捕收性能的判据<sup>[2]</sup>; 或者用药剂基团电负性与氢原子或矿物金属原子电负性之差  $\Delta X$  作为判据, 因为  $\Delta X$  表示药剂分子自身及其与矿物键合时成键的离子性大小, 因此它可以判断亲矿基的亲矿物能力及亲水能

\* 收稿日期: 2011-05-20; 修回日期: 2011-11-29

基金项目: 国家重点基础研究计划(2007CB613506); 国家自然科学基金面上项目(21071088)资助。

作者简介: 王国芝(1986-), 男, 云南人, 硕士研究生, 研究方向为浮选药剂构效关系。通讯作者: 徐盛明(1963-), 男, 湖南桃源人, 教授、博士生导师、博士, 研究方向为湿法冶金, 选冶, 药剂分子设计。

力<sup>[3]</sup>。

通常有两种方法计算基团电负性,一种是采用量子化学中的分子轨道法计算基团电负性,电负性是离子化势  $I_p$  与电子亲和力  $E$  的算术平均值<sup>[3]</sup>,另一种是利用键合原子半径和有效价电子数计算,钟宣<sup>[4]</sup>推导出基团电负性的计算公式,见式①。

$$x_g = 0.31 \left( \frac{n^* + 1}{r} \right) + 0.5 \quad \text{①}$$

式中  $r$  是键合原子的共价半径,  $n^*$  是药剂分子中键合原子的有效价电子数。

基团电负性计算可用于判断捕收剂对矿物的应用范围和捕收能力的大小、分析药剂内部结构对性能的影响、研究药剂分子中非极性基对极性基的影响、确定特定用途的药剂分子中极性基和非极性基的比例、区分浮选药剂的种类等<sup>[4]</sup>。

陈建华<sup>[5]</sup>得出硫化矿药剂的亲固基团的电负性值要小于 3.5,基团电负性越小,作用越强;氧化矿药剂的亲固基团的电负性值要大于 3.5,基团电负性越大,作用越强<sup>[6]</sup>。朱玉霜<sup>[7]</sup>估算了 N-羟基邻苯二甲酰亚胺活性基团的电负性为 3.86,故认为该捕收剂是过渡金属氧化矿捕收剂。林强<sup>[8]</sup>计算了硫酞式硫代次磷酸的基团电负性为 2.90,按照基团电负性原理推测,这类药剂应该适合处理软酸型硫化矿物,并且具有水溶性和较强捕收能力。N-十二烷基-1,3-丙二胺对石英、赤铁矿、方解石、菱锌矿和菱镁矿的捕收能力强于十二胺,通过计算得出其基团电负性为 3.9,明显强于十二胺的 3.7,所以具有更好的选择性<sup>[3]</sup>。

## 1.2 分配系数及平衡度

油水分配系数  $P$ ,其物理意义是标准态的化合物在有机相(通常用正辛醇)和水相中平衡浓度之比;使用中通常用  $\lg P$  作判据,其值愈大,说明药剂的疏水性愈强,亲水性愈差;冯其明<sup>[9]</sup>通过研究几种脂肪酸捕收剂浮选钛铁矿试验,采用基团加和法计算捕收剂的正辛醇-水分配系数  $\lg P$  以表示药剂的疏水性,计算结果表明,随着捕收剂烷基的增长,其  $\lg P$  值显著增加,即疏水性显著增加,因此捕收能力增强。

土壤有机碳吸附常数  $K_{oc}$  (organic carbon adsorption coefficient,表示有机化合物在固相中的有机碳和在水中的浓度分配的一个定量参数):羟肟酸可以用于铜锌矿的浮选,NATARAJAN R<sup>[10]</sup>研究了

17种羟肟酸浮选某铜锌矿的浮选分离系数( $E_s$ ,精矿回收率—精矿产率)和土壤有机碳吸附常数( $K_{oc}$ )的关系,发现  $E_s$  具有对  $K_{oc}$  的二次多项式关系,拟合后的标准偏差(SEE)为 4.95,相关性系数  $r = 0.9635$ 。

浮选捕收剂中带有亲水性的极性基和亲油性的非极性基。一种药剂分子的亲油性和亲水性比例称为“水-油平衡度”,简称水油度,以 HLB 表示。利用 HLB 值可以判断浮选药剂的可能用途、判断药剂的使用方法、估计药剂分子中极性基和非极性基的比例等<sup>[11]</sup>。李仕亮<sup>[12]</sup>计算了 3 种方解石捕收剂十二胺、十二烷基二甲基苄基氯化铵、十二烷基三甲基氯化铵的 HLB 值分别为 3.12、9.49、6.78,HLB 值越大则水溶性越好,捕收能力越差,浮选试验和药剂性能参数计算的结果之间能较好地吻合。

## 1.3 分子几何大小

浮选药剂分子的几何大小和形状与其浮选性能和选择性密切相关,如果活性基团的几何大小<sup>[8]</sup>与矿石晶格大小接近,则较容易发生吸附。一般说,要使捕收剂在矿物表面稳定地吸附,矿物晶格与捕收剂分子尺寸相差要在 21% 以内,且几何形状相似,或者相差整数倍<sup>[13]</sup>。捕收剂极性基断面越大,一般选择性越高,但过大时会使选择性降低<sup>[14]</sup>。

## 1.4 其它的判据参数

利用临界胶团浓度(CMC)值可以估计药剂的类别和能力大小,CMC 值大的可能作为抑制剂,CMC 值小的可能作为捕收剂;CMC 值可以估计药剂的用量范围。研究表明,浮选捕收剂的 CMC 值与浮选剂用量之间存在一定的关系<sup>[15]</sup>。陈建华<sup>[6]</sup>推导出基于基团电负性的亲固能判据,能较好地反映药剂和矿物表面作用过程的大小,其计算结果和试验结果及浮选实际结果相吻合。周国华<sup>[16]</sup>提出以绝对电负性  $x$ 、绝对硬度  $\eta$  概念为基础,推导出化学反应电子转移数  $\Delta N$ ,  $\Delta N$  越大,捕收剂与矿物的作用越强,药剂的活性越大。

## 2 量子化学方法

量子化学参数能够描述分子微观的电子构型和空间形态方面的性质,有着其它参数不可比拟的优势,通过对有机物分子的量子化学计算,可以全面获得有关分子的电子结构和立体结构信息,具有明确

的物理意义以及客观、准确等优点,对化合物的描述更加全面且理论性更强,有助于深入探讨捕收剂的结构—活性关系的机理<sup>[17]</sup>。浮选研究中的量子化学计算包括捕收剂的计算,矿物的计算,捕收剂和矿物作用模型的计算。由于浮选体系涉及到的模型原子比较多,还有受计算机技术的限制,前期的科学工作者通常选择计算量较小的半经验方法进行计算,随着近年来计算机计算速度和量子化学计算算法的改进,使采用高精度的计算方法进行浮选体系的量子化学计算成为可能,科学工作者开始倾向于选择更为精确的不借助任何经验参数的量子化学从头算(ab initio)方法。

## 2.1 前线轨道判据

对于化合物来说, HOMO - LUMO 能级差  $\Delta_{\text{EHOMO-LUMO}}$  是一个重要的稳定性指标(又叫稳定化能),  $\Delta_{\text{EHOMO-LUMO}}$  值大意味着具有高稳定性低反应活性,而  $\Delta_{\text{EHOMO-LUMO}}$  值小时,则易给出电子,具有高的反应活性。

张剑锋<sup>[18]</sup>用密度泛函理论(DFT) B3LYP 方法对七种苯氧乙酸类化合物离子的前线轨道进行计算,结果表明稳定化能越低,其抑制性能越好。YEKELER M 用高斯软件的 B3LYP 方法<sup>[19]</sup>, 6-31G 基组计算了 2-巯基苯并恶唑(2-Mercaptobenzoxazole, MBO)及其甲基和甲氧基衍生物的最高占据轨道能量(HOMO)、原子电荷数等参数,计算结果表明, 2-巯基苯并恶唑(2-Mercaptobenzoxazole)及其甲基和甲氧基衍生物的浮选效率与 HOMO 能量相关, HOMO 能量越高,反应活性越高,浮选性能越好<sup>[20]</sup>。

LIU R Q<sup>[21]</sup>用三种苯硫酚类捕收剂浮选未经活化的铁闪锌矿,浮选试验得出其捕收能力从小到大依次为: 2-氟苯硫酚 < 2-羟基苯硫酚 < 2-氨基苯硫酚,并用 HyperChem 软件计算了三种捕收剂的最高占据轨道能量(HOMO),三种捕收剂的 HOMO 能量顺序与浮选结果一致。

2-巯基苯并噻唑(MBT)用于浮选方铅矿,巯基苯并类浮选剂的 p- $\pi$  共轭结构对捕收剂的亲固性有重要作用,因此研究在 2-巯基苯并噻唑离子(MBT<sup>-</sup>)的苯环上引入具有不同共轭效应和诱导效应的官能团: -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、-CH<sub>3</sub> 和 -OCH<sub>3</sub>, 计算结果表明, 5 位取代基为苯基的时候 HOMO 能量最低,因此

设计新浮选剂 5-苯基-2-巯基苯并噻唑(BMBT)并进行相应浮选试验,新型浮选剂 BMBT 在较低浓度即可得到优于 MBT 的浮选效果<sup>[22]</sup>。

## 2.2 电子密度判据

刘凤霞用黄药浮选主要成分为白铅矿的氧化铅锌矿,采用不同结构和碳链长度的七种黄药,用量子力学的 HNO 方法计算了黄药极性基团中键合硫原子的电荷密度,发现硫原子的电荷密度越大,黄药对白铅矿的捕收能力越强;因为硫原子电荷密度越大,净电荷越多,从而增加了其与白铅矿表面 Pb<sup>2+</sup> 的结合能力,捕收能力越强<sup>[23]</sup>。

## 2.3 相互作用能判据

$\Delta E$  表示捕收剂与矿物间相互作用的过渡态能量与反应物基态能量之差,  $\Delta E$  通常用来表征化学反应进行的难易程度,  $\Delta E$  越小,反应越容易进行。根据浮选剂的结构特点,参照普遍化微扰理论的 GPT 方程,蒋玉仁<sup>[24]</sup>得出药剂活性能量方程,  $\Delta E$  是药剂及矿物的前线轨道能量、净电荷等量化参数的函数,并对几种常见硫化矿捕收剂浮选几种硫化矿的能量判据进行了计算,能量判据与药剂的物性和浮选活性存在对应关系,因此用能量判据度量浮选药剂活性大小,具有一定的可靠性。

在碱性环境下,乙基黄药在较高浓度下可用于浮选闪锌矿,若添加硫酸铜作活化剂,则在较低浓度下也可以浮选闪锌矿,因为铜原子可以通过扩散作用掺杂到闪锌矿的晶体结构中去,取代原来位置上的锌原子。MIKA P<sup>[25]</sup>用密度泛函的 B3PW91 方法,选取纯闪锌矿及其被铜掺杂的晶体的 III 面,计算了在不同的位置,乙基黄药离子取代氢氧根离子的相对能量变化  $\Delta E$ ,结果表明,当乙基黄药取代的是闪锌矿表面的铜原子上的氢氧根离子,或者氢氧根离子的正下方第二层的原子是铜原子的时候,  $\Delta E$  较低,因此更容易发生反应,解释了铜离子的活化机理。

YEKELER M<sup>[26]</sup>用密度泛函法的 B3LYP/6-31G\*\* 基组计算了 ethyl dithiocarbonate (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OCS<sub>2</sub>) 和 ethyl trithiocarbonate (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SCS<sub>2</sub>) 浮选含砷矿物(雄黄、雌黄)的相互作用能, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OCS<sub>2</sub> 与矿物的相互作用能为 -5 359.908 kJ/mol, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SCS<sub>2</sub> 与矿物的相互作用能为 -5 332.53 kJ/mol,因此认为 S 原子被 O 原子取代的 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OCS<sub>2</sub> 具

有较高的浮选性能,与试验结果相符。

董宏军<sup>[29]</sup>用量子化学 CNDO/2 法,以硅线石的单位晶胞建模,计算油酸钠、十四胺、十二烷基磺酸钠 3 种捕收剂在硅线石、红柱石、蓝晶石表面吸附过程中的吸附热,计算判断的结果与试验结果相符<sup>[27~28]</sup>。异丙基磷酸单烷基酯(I)和烷基异丙基磷酸(II)浮选萤石,吸附体系的稳定化能  $\Delta E_{II}$  大于  $\Delta E_I$ ,因此捕收剂对萤石的浮选能力  $II > I$ 。

当然,不同的判据之间不是完全独立的,研究者有时也会选用多个量子化学参数来综合计算分析浮选药剂和矿物之间的结构性能关系,这样得到的结果更有说服力,SUN R<sup>[30]</sup>就同时运用 HOMO 能量、Mulliken 集居数(Mulliken population)、相互作用能等参数综合分析 4 种 benzothiazoline-2-thione 及其衍生物对金的捕收能力。

### 3 分子力学方法

分子力学方法是用“Born - Oppenheimer”近似简化经典的 Schrödinger 方程,由于量子化学从头算方法求解 Schrödinger 耗时巨大,因此把势能面进行经验性的拟合为力场,由此构成了分子力学方法的基础<sup>[31]</sup>。

油酸在工业上被用来浮选分离含钙矿石,PRA-DIP<sup>[32]</sup>根据分子力学的 UFF 力场,通过建模计算油酸、alkylimino - bis - methylenediphosphonic acid (IMPA - 8) 和 1 - hydroxy - alkylidene - 1, 1 - diphosphonic acid (flotol - 8) 与萤石 (fluorite)、氟磷灰石 (fluorapatite)、方解石 (calcite) 表面作用的相互作用能,根据相互作用能预测油酸对三种含钙矿石的捕收能力从大到小依次为 fluorite > fluorapatite > calcite,与试验结果相符,IMPA - 8 与 flotol - 8 对含钙矿石的捕收能力也与试验相符。同时也计算了水与三种矿石表面作用的相互作用能,比相应的油酸与矿石的相互作用能高,表明油酸会取代矿石表面的水。PRADIP<sup>[33~34]</sup>还计算得到萤石 (fluorite)、方解石 (calcite)、萤灰石 (apatite) 与捕收剂辛基羟肟酸 (HXMA - 8) 的相互作用能  $\Delta E$  分别为 -271.32 kJ/mol, -184.8 kJ/mol, -181.86 kJ/mol,因此推断辛基羟肟酸对 3 种矿物的捕收能力顺序为萤石 > 方解石 > 萤灰石,与辛基羟肟酸浮选 3 种矿物的精矿回收率顺序一致,因此我们可以用分子模拟的方法来研究浮选捕收剂的设计和筛选。

类似地,王福良<sup>[35]</sup>通过对孔雀石—黄药体系的浮选试验、药剂与矿物作用后的 FTIR 红外检测和分子力学模拟计算表明,黄药可以取代孔雀石表面的水分子而与矿物发生作用,矿石表面存在黄药的吸附,4 种黄药对未活化孔雀石的捕收能力由大到小依次为:十二烷基黄药 > 辛基黄药 > 丁基黄药 > 乙基黄药。罗思岗<sup>[36]</sup>计算了黄药跟白铅矿作用的捕收能力顺序与黄药跟孔雀石作用的捕收能力顺序相同。

对油酸钠浮选磷灰石 (apatite) 和方解石 (calcite) 体系,用淀粉和乙基纤维素 (ethyl - cellulose) 作抑制剂,LEAL L S 用一种特殊的参数“total fitting number” ( $F_t$ ) 来表征抑制剂和矿物表面的空间相容度 (steric compatibility)。 $F_t$  的计算基于抑制剂与矿物表面相互作用的时候抑制剂的 OH - OH 距离和矿物的 Ca - Ca 距离。方解石/淀粉相互作用的  $F_t$  值高于方解石/乙基纤维素相互作用的值,意味着淀粉比乙基纤维素更适宜作方解石的抑制剂。不过,磷灰石/淀粉、磷灰石/乙基纤维素相互作用的  $F_t$  都较低,因此淀粉和乙基纤维素都不太适合作磷灰石的抑制剂,此结论与试验结果相符<sup>[37]</sup>。

### 4 拓扑学方法

拓扑指数是分子结构的数学描述,有超过 300 种不同的拓扑指数,其中很多被证明与化合物的物理性质、生物活性等相关。对于取代基铜铁试剂浮选铀的体系,NATARAJAN R 选取 22 种不同的取代基铜铁试剂,通过试验得到其浮选分离系数(精矿回收率—精矿产率),计算了超过 20 种的捕收剂拓扑指数(如 Wiener index),用基于矩阵特征值的主成分分析法(The principal component analysis, PCA),选取出相关性最高的 7 种拓扑指数,并考察它们与浮选分离系数的关系,相关性系数达 98.62%。浮选分离系数与 7 种拓扑指数的相关性可以用于指导捕收剂的筛选<sup>[38]</sup>。

分子连接性指数法是由 KIER 和 HALL 等人根据拓扑理论,在 Randic 分支指数基础上发展起来的一种拓扑方法。曹育才<sup>[39]</sup>计算 28 种浮选药剂的一阶分子连接性指数,发现浮选药剂的一阶分子连接性指数与其电负性、和矿物作用的相互作用能都有线性关系,相关系数大于 0.9。通过计算了萤石等矿物分子连接性指数、乙基钠黄药和十二烷基磺酸

钠浮选萤石等矿物时其在矿物表面的吸附量,得出浮选药剂在硫化矿表面的吸附量与分子连接性指数正相关(对于氧化矿则是负相关),确切地说,对于某一特定浮选药剂,浮选药剂在硫化矿表面的吸附量与矿物分子连接性指数呈指数关系。

## 5 展望

浮选药剂结构与性能关系的研究对于新药剂的合成具有重要的指导意义,尽管研究者提出了多种浮选药剂的结构与性能的判据,但是很多判据并不能完全揭示出浮选药剂与矿物作用的本质,只能解释特定条件下特定体系下的现象,缺乏普适性和准确性,作者认为可以从以下几个方面发展和完善。

(1)综合考察矿物与药剂的物理化学性质:用物理化学方法提出的很多判据,都没有涉及到与矿物相关的参数,只和药剂本身的物理化学性质(基团电负性、分子几何大小等)有关。仅用药剂的物理化学性质来度量药剂对矿物的浮选性能有失偏颇。因此为了提高某个判据在不同体系下的普适性和准确性,需要引入与矿物有关的参数,如矿物的晶格常数等,综合考虑药剂与矿物的物理化学性质。

(2)发展定量构效关系:研究者提出的多种结构性能关系判据,其研究体系通常只涉及到3~8种药剂,只是定性地解释药剂结构与性能的关系,很难将这种药剂与结构性能的关系再应用到新药剂的开发中。因此需要增加研究体系包含的样本数量,考察大量药剂的结构与性能,形成定量构效关系。定量构效关系具有适用范围广、可靠准确的特点,可用于大量药剂结构的筛选,能更好地指导浮选药剂的分子设计。

(3)揭示浮选药剂结构与性能的本质:从药剂的物理化学性质、量子化学参数、分子力学参数、拓扑指数等出发形成的结构与性能判据,无论是定性的,还是定量的,都只揭示了药剂结构与性能的表面关系,因此只能在特定体系、特定条件下适用。需要从这些判据出发,把各种影响因素都归结到本质的价键因素、空间因素、亲水—疏水性因素等,揭示出药剂与矿物作用的机理,利用机理再形成更为有效的判据来预测、评价和筛选性能优异的浮选药剂。

### 参考文献:

[1] 谢仁兴. 浮选药剂理论和应用的进展[J]. 国外金属矿选

矿,1984(4):40-47.

- [2] 王淀佐. 浮选药剂作用原理及应用[M]. 北京:冶金工业出版社,1982:154-155.
- [3] 刘文刚,魏德洲,王晓慧,等. N-十二烷基-1,3-丙二胺捕收性能研究[J]. 金属矿山,2009(2):79-81.
- [4] 钟宣. 浮选药剂的结构与性能——浮选药剂性能的电负性计算法[J]. 有色金属(冶炼部分),1975(4):44-51.
- [5] 陈建华,冯其明,卢毅屏. 浮选药剂亲固基团的设计[J]. 有色金属,1999,51(2):19-23.
- [6] 陈建华,冯其明,卢毅屏. 浮选药剂的亲固能计算[J]. 中国有色金属学报,1999,9(2):351-356.
- [7] 朱玉霜,古映莹. 螯合捕收剂配位原子、基团电负性和基团宽度的推算[J]. 有色金属,1989,41(1):30-34.
- [8] 林强,杨晓玲,王淀佐. 二烷基硫代次膦酸对某些硫化矿的捕收性能研究[J]. 有色矿冶,1997(2):17-20.
- [9] 冯其明,席振伟,张国范,等. 脂肪酸捕收剂浮选钛铁矿性能研究[J]. 金属矿山,2009(5):46-49.
- [10] NATARAJAN R, NIRDOSH I. Application of topochemical, topostructural, physicochemical and geometrical parameters to model the flotation efficiencies of N-arylhydroxamic acids [J]. International Journal of Mineral Processing. 2003, 71(1-4): 113-129.
- [11] 钟宣. 浮选药剂的结构与性能——浮选药剂的HLB计算法[J]. 有色金属(冶炼部分),1977(7):36-40.
- [12] 李仕亮,王毓华. 胺类捕收剂对含钙矿物浮选行为的研究[J]. 矿冶工程,2010,30(5):55-58.
- [13] 李正勤. 晶体化学基本原理在浮选中的应用[J]. 湖南有色金属,1985(3):18-22.
- [14] 钟宣. 浮选药剂的结构与性能——浮选药剂分子几何大小与选择性[J]. 有色金属(冶炼部分),1977(10):13-20.
- [15] 钟宣. 浮选药剂的结构与性能——浮选药剂性能的CMC计算法[J]. 有色金属(冶炼部分),1977(6):25-28.
- [16] 周国华,孙伟,薛玉兰,等. 化学反应电子转移数判据在浮选捕收剂结构与性能关系的应用研究[J]. 有色金属,2001,53(1):19-22.
- [17] THANIKAIVELAN P, SUBRAMANIAN V, RAO J R, et al. Application of quantum chemical descriptor in quantitative structure activity and structure property relationship [J]. Chemical Physics Letters, 2000, 323(1-2): 59-70.
- [18] 张剑锋,胡岳华,徐競,等. 苯氧乙酸类浮选抑制剂性能的量子化学计算[J]. 中国有色金属学报,2004,14(8):1437-1441.
- [19] BECKE A D. Density-functional thermochemistry 3 the

- role of exact exchange [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1993, 98(7): 5648 - 5652.
- [20] YEKELER M, YEKELER H. A density functional study on the efficiencies of 2 - mercaptobenzoxazole and its derivatives as chelating agents in flotation processes [J]. *Colloids and Surfaces A - Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006, 286(1 - 3): 121 - 125.
- [21] LIU R Q, SUN W. New collectors for the flotation of unactivated marmatite [J]. *Minerals Engineering*, 2010, 23(2): 99 - 103.
- [22] 杨刚, 杨高文, 徐桦, 等. 巯基苯并类浮选剂的浮选作用机理及其分子设计 [J]. *化学*, 2004, 62(2): 153 - 159.
- [23] 刘凤霞. 氧化铅浮选黄药分子结构与性能研究 [D]. 南宁: 广西大学, 2007: 70 - 75.
- [24] 蒋玉仁, 薛玉兰, 王淀佐. 浮选药剂性能的能量判据计算 [J]. *中南工业大学学报 (自然科学版)*, 1999, 30(5): 481 - 484.
- [25] PORENTO M, HIRVA P. Effect of copper atoms on the adsorption of ethyl xanthate on a sphalerite surface [J]. *Surface Science*, 2005, 576(1 - 3): 98 - 106.
- [26] YEKELER M, YEKELER H. Molecular modeling study on the relative stabilities of the flotation products for arsenic - containing minerals: dioxanthogens and arsenic(III) xanthates [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 284(2): 694 - 697.
- [27] 董宏军, 陈蕊. 蓝晶石类同质异相矿物浮选行为的量子化学研究 [J]. *有色金属*, 1995, 47(3): 27 - 31.
- [28] 董宏军, 陈蕊. 硅线石与捕收剂作用机理的量子化学研究 [J]. *广东有色金属学报*, 1995, 5(1): 8 - 12.
- [29] 陆英英, 林强, 王淀佐, 等. 两类新型捕收剂合成及结构 - 性能关系研究 [J]. *有色金属*, 1993, 5(3): 35 - 39.
- [30] SUN R, GE J F, YAO J L, et al. Predicting the binding capability of benzothiazoline - 2 - thione and its derivatives with gold: A DFT and FT - Raman combined studies [J]. *Spectrochimica Acta Part A - Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2008, 71(4): 1535 - 1539.
- [31] 罗思岗, 王福良. 分子力学在研究浮选药剂与矿物表面作用中的应用 [J]. *矿冶*, 2009, 18(1): 1 - 4.
- [32] PRADIP, RAI B. Design of tailor - made surfactants for industrial applications using a molecular modelling approach [J]. *Colloids and Surfaces A - Physicochemical and Engineering Aspects*, 2002, 205(1 - 2): 139 - 148.
- [33] PRADIP, RAI B. Molecular modeling of interactions of alkyl hydroxamates with calcium minerals [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, 256(1): 106 - 113.
- [34] PRADIP, RAI B. Molecular modeling of interactions of diphosphonic acid based surfactants with calcium minerals [J]. *Langmuir*, 2002, 18(3): 932 - 940.
- [35] 王福良, 孙传尧. 黄药捕收剂浮选未活化孔雀石行为的分子力学分析 [J]. *矿冶*, 2008, 17(2): 1 - 33.
- [36] 罗思岗, 王福良. 分子力学在研究浮选药剂与矿物表面作用中的应用 [J]. *矿冶*, 2009, 18(1): 1 - 4.
- [37] LEAL L S, SEIDL P R, CORREIA J C G, et al. Molecular modeling of reagents for flotation processes [J]. *Minerals Engineering*, 2000, 13(14 - 15): 1495 - 1503.
- [38] NATARAJAN R, NIRDOSH I, BASAK S C, et al. QSAR modeling of flotation collectors using principal components extracted from topological indices [J]. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, 2002, 42(6): 1425 - 1430.
- [39] CAO Y C, JIANG Y R, XUE Y L. Calculation of topological connectivity index for minerals [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2001, 11(5): 790 - 794.